

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-335245
(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.CI. H01M 10/30

(21)Application number : 06-122266 (71)Applicant : TOYOTA AUTOM LOOM WORKS

LTD

(22)Date of filing : 03.06.1994 (72)Inventor : UMEDA CHIAKI

(54) ELECTROLYTE FOR HYDROGEN CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a cycle life characteristic while effectively suppressing a discharge voltage drop and capacity decrease caused by a fine short-circuit due to a deposition, by making a masking more complete of a metal ion fused out in an electrolyte.

CONSTITUTION: In an electrolyte used in a hydrogen cell constituted by laminating negative/positive electrodes, formed of hydrogen storage electrode, through an ion permeable separator immersed in the electrolyte, a complex forming agent and amine, forming a compound complex with a metal ion serving as the core, are added. In the metal ion in the electrolyte, the compound complex is formed quickly further very safely with the complex forming agent and amine, to surely perform masking. In the case of using triethanol amine as the amine, an electrolyte is easily infiltrated inside the hydrogen storage electrode, and thus by accelerating activation of alloy particles of the hydrogen storage electrode, the initial capacity is increased, to shorten a time till activation of the hydrogen storage electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-335245

(43)公開日 平成7年(1995)12月22日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-122266

(22)出願日 平成6年(1994)6月3日

(71)出願人 000003218

株式会社豊田自動織機製作所

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(72)発明者 梅田 千秋

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会

社豊田自動織機製作所内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 水素電池用の電解液

(57)【要約】

【目的】電解液中に溶出した金属イオンのマスキングをより完全なものとして、析出物による微小短絡に起因する放電電圧の降下や容量低下を効果的に抑制するとともにサイクル寿命特性を向上させる。

【構成】水素吸蔵電極よりなる負極と正極とをイオン透過性のセバレータを介して積層して電解液に浸漬してなる水素電池に用いられる電解液であって、金属イオンを核として複合錯体を形成する錯形成剤及びアミンが添加されている。電解液中に溶出した金属イオンは、速やかに、かつ、極めて安定に錯形成剤及びアミンと複合錯体を形成して、確実にマスキングされる。また、アミンとしてトリエタノールアミンを用いた場合は、水素吸蔵電極の内部に電解液が浸透し易くなり、これにより水素吸蔵電極の合金粒子の活性化が促進されるので、初期容量が大きく、また水素吸蔵電極の活性化までの時間が短縮される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵電極よりなる負極と正極とをイオン透過性のセバレータを介して積層して電解液に浸漬してなる水素電池に用いられる電解液であって、金属イオンを核として複合錯体を形成する錯形成剤及びアミンが添加されていることを特徴とする水素電池用の電解液。

【請求項2】 上記アミンはトリエタノールアミンである請求項1記載の水素電池用の電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素吸蔵合金よりなる電極を負極に用いた水素電池に用いられる電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、鉛電池やニッケルーカドミウム電池などと比較して軽量でかつ高容量を期待でき、しかも環境汚染源を含まない電池として、水素電池が注目され、実用化され始めている。この水素電池は、可逆的な水素吸蔵／放出が可能な水素吸蔵電極を負極に用い、水酸化ニッケルなどの金属酸化物を正極に用い、これらの正・負電極をイオン透過性のセバレータを介して積層したものを作成されており、これを高濃度のアルカリ性の電解液に浸漬して構成されている。

【0003】 なお、水素電池の負極として用いられる水素吸蔵電極は、水素吸蔵合金粉末を形成して作製される。従来、この水素吸蔵合金粉末の組成としては、Mn (ミッシュメタル)、Ni-Co、Al、その他の微量成分を含有したものが一般的である。例えば、特開昭60-250558号公報は水素吸蔵合金としてMnNi_xCo_yM_z (M: Al, Sn, Mgなど)を使用し、特開昭63-164161号公報は水素吸蔵合金としてMnNi_xCo_yMn_z (M: Al, Cr, Feなど)を使用している。

【0004】 このような水素電池においては、充放電を繰り返すことにより、水素吸蔵電極中の金属の一部が電解液中に金属イオンとして溶出する。電解液中に溶出した金属イオンは、酸化されて析出したり、又は溶解度の関係から金属状態で析出したりし、これらの析出物の多くはセバレータに付着してセバレータの絶縁性を低下させる。このため、電池内で微小短絡が生じ、これにより放電電圧の降下や容量低下を引き起こしたり、サイクル寿命が短くなったりするという問題が起こる。

【0005】 そこで、特開平4-284355号公報には、遷移金属イオンを核として錯体を形成する錯形成剤としてのエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を、例えば電解液中に添加する技術が開示されている。これによれば、電解液中に金属イオンが溶出しても、該金属イオンとEDTAとが錯形成反応を行って錯体を形成するので、上記金属の析出を抑えることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の錯形成剤としてのEDTAを電解液に添加する技術によつても、金属の析出による微小短絡を十分には防止しきれず、放電電圧の降下や容量低下を十分に抑えることができない。これは、EDTA自身の錯体形成定数は大きいが、強アルカリ溶液としての電解液中では、金属の加水分解反応が上記錯形成反応よりも優先的に生じるため、電解液中に溶出した金属イオンをEDTA単独では完全にマスキングできないためと考えられる。

【0007】 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、電解液中に溶出した金属イオンのマスキングをより完全なものとして、析出物による微小短絡に起因する放電電圧の降下や容量低下を効果的に抑制するとともにサイクル寿命特性を向上させることを解決すべき技術課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の水素電池用の電解液は、水素吸蔵電極よりなる負極と正極とをイオン透過性のセバレータを介して積層して電解液に浸漬してなる水素電池に用いられる電解液であつて、金属イオンを核として複合錯体を形成する錯形成剤及びアミンが添加されていることを特徴としている。

【0009】 なお、上記複合錯体とは、例えばトリエタノールアミン、EDTAが金属イオンを核として配置しているような錯体をいう。好ましい態様において、上記アミンはトリエタノールアミンである。

【0010】

【作用】 本発明の電解液を水素電池に用いれば、電解液中に金属イオンが溶出しても、錯形成剤及びアミンにより該金属イオンを核とする複合錯体が速やかに形成される。この複合錯体は、錯形成剤が単独で添加された場合に形成される金属イオンを核とする錯体と比べて、極めて安定であり、錯体形成速度も速い。このため、錯形成剤及びアミンが添加された本発明の電解液は、錯形成剤が単独で添加された電解液と比べて、溶出した金属イオンをより確実にマスキングすることができ、析出物による微小短絡に起因する放電電圧の降下や容量低下を効果的に抑制することが可能となり、またサイクル寿命特性も向上する。

【0011】 また、アミンとしてトリエタノールアミンを用いた場合は、上記作用に加えて以下に示す作用も奏する。すなわち、水素吸蔵電極においては、充放電の開始当初は水素吸蔵電極の合金粒子の表面積が小さく電解液との接触面積が小さいため、初期容量が小さい。そして、水素の吸蔵／放出の繰り返しにより、水素吸蔵電極の合金粒子が細くなり、合金粒子が適度に細かくなれば、合金粒子の表面積が増大するので、該合金粒子と電解液との接触面積が増大し、水素吸蔵電極が活性化されて容量が増加する。

3

【0012】ここで、トリエタノールアミンは、濡れ性が高く、また電解液よりも表面張力が小さいという特性を有する。このため、電解液中にトリエタノールアミンが添加されていると、該トリエタノールアミンが浸透性促進剤として働くため、水素吸蔵電極の内部に電解液が浸透し易くなり、これにより水素吸蔵電極の合金粒子の活性化が促進される。この結果、初期容量が大きくなり、また水素吸蔵電極の活性化までの時間が短縮される。

[0013]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) MnNi_{3.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}Co_{0.5}を負極用の水素吸蔵合金として用いた。この合金を機械的に粉碎して100メッシュ以下の粉末とし、市販のメッキ溶液を用いて無電解銅メッキを行った。この時の銅メッキ量はメッキ合金総重量に対して10重量%になるようにした。

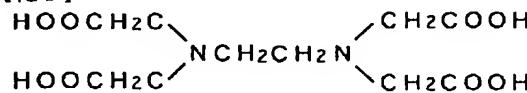
〔0014〕この銅メッキした合金粉末3.2gに全重量の3重量%のCo(コバルト)粉末及び5重量%のPTEFEディスバージョンを加えて乳鉢上で混練し、3cm×4cmのシート状に成形した。この成形体を6cm×8cmのニッケルエキスパンドメタルに挟み込み、万能プレス機で加熱加圧して成形した。成形条件としては、常温(25~30°C程度)で約9tの圧力を1分間かけた。また、電極寸法は厚さ0.05~0.1cm、縦4.0cm、横3.0cmである。そして、この電極に厚さ0.1mmのニッケル板を端子として溶接した。

【0015】こうして作製した負極を、セバレータとしての市販のポリアミド不織布を介して公知の焼結式水酸化ニッケル正極と組み合わせて電解液に浸漬し、開放型電池Aを作製した。電解液としては、1規定の水酸化リチウム及び5規定の水酸化カリウムに、錯体形成剤としての0.03mol/Lリットルのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)とアンモニア誘導体としての0.03mol/Lリットルのトリエタノールアミンとの混合物を添加したものを用いた。

【0016】なお、エチレンジアミン四酢酸の構造式を下記化1式に、トリエタノールアミンの構造式を下記化2式にそれぞれ示す。

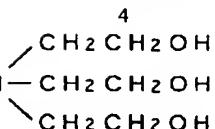
[0017]

〔化1〕



[0018]

〔化2〕



〔0019〕(比較例1) 1規定の水酸化リチウム及び5規定の水酸化カリウムに、錯体形成剤としての0.03mol/リットルのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を単独で添加した電解液を用いること以外は、上記実施例1と同様にして比較例1の電池を作製した。

10 [0020] (比較例2) 1規定の水酸化リチウム及び5規定の水酸化カリウムよりなる電解液を用いること以外は、上記実施例1と同様にして比較例2の電池を作製した。なお、上記実施例1及び比較例1、2の電池の公称容量は、全て800mAhとした。

【0021】(試験1) 上記実施例1及び比較例1、2の各電池について、表1に示す条件で充放電を10サイクル繰り返した。このときの利用率の推移を図1に、また10サイクル目の放電曲線を図2にそれぞれ示す。なお、利用率とは、公称容量を100としたときの容量比をいう。

(0022)

【表1】

充電	電流 (C率)	0. 2 C
	時間 (h r)	6
休止	時間 (h r)	1
放電	電流 (C率)	0. 2 C
	カット電圧 (V)	0. 9

図1から明らかなように、電解液にEDTA及びトリエタノールアミンを添加した本実施例1の電池は、EDTAのみを添加した比較例1の電池や、何も添加しない比較例2の電池と比べて、初期容量が大きく、水素吸蔵電極の活性化に時間がかかるなかった。これは、トリエタノールアミンが添加された本実施例1の電池では、前述したようにトリエタノールアミンが浸透性促進剤として働くため、水素吸蔵電極の内部に電解液が浸透し易くなり、これにより水素吸蔵電極の合金粒子の活性化が促進されたためと考えられる。

〔0023〕なお、EDTAのみを添加した比較例1の電池が、何も添加しない比較例2の電池と比べて、初期容量が小さく、水素吸蔵電極の活性化にも時間がかかったのは、EDTAが水素吸蔵電極の合金粒子表面に付着してしまい、合金粒子の良好な物理的接触を妨げるためと考えられる。また、図2の結果から明らかなように、

べて、電圧降下が小さく、水素吸蔵電極中の金属イオン溶出による微小短絡が抑制された。これは、電解液にEDTAとトリエタノールアミンを添加した本実施例1の電池では、電解液中に溶出した金属イオンがEDTA及びトリエタノールアミンと速やかに核形成反応を起こし、極めて安定な複合錯体が形成されるため、EDTAを単独で添加した場合よりも金属イオンのマスキング効果が向上したためと考えられる。

【0024】(試験2) 上記実施例1及び比較例1、2の各電池について、上記表1に示す条件で、50°Cにおけるサイクル寿命試験を行った。この試験結果として、サイクル数と放電容量比との関係を図3に示す。なお、放電容量比とは、1サイクル目を100としたときの容量維持比をいう。

【0025】図3からも明らかなように、本実施例1の電池は、比較例1及び比較例2の電池に比べて、サイクル寿命特性が向上した。これは、上述したように、電解液にEDTAとトリエタノールアミンを添加した本実施例1の電池では、電解液中に金属イオンが溶出しても、*

*速やかに、かつ、安定に複合錯体が形成されるため、EDTAを単独で添加した場合よりも金属イオンのマスキング効果が向上したためと考えられる。

【0026】(試験3) 上記実施例1及び比較例1、2の各電池について、0.2Cで6時間充電後、1週間放置したときの放電容量を測定した。その結果を図4に示す。図4からも明らかなように、本実施例1の電池は、1週間の放置後においても放電容量がほとんど低下しておらず、この結果EDTA及びトリエタノールアミンの添加により自己放電も抑制できることが確認された。

【0027】(トリエタノールアミンの添加量と負極の活性化特性との関係) 上記実施例1において、トリエタノールアミンの添加量を0~1.0mol/リットルと種々変化させながら実施例1と同様に作製した各電池について、上記表1に示す条件で充放電を行い、1サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表2及び図5に示す。

【0028】

【表2】

トリエタノールアミンの添加量(mol/リットル)	1サイクル目の放電容量(mAh)
0	620
0.001	650
0.01	670
0.03	700
0.04	690
0.05	680
0.1	680
0.5	650
1.0	620

表2及び図5の結果から、EDTAの添加量が0.03mol/リットルの場合、トリエタノールアミンの添加量を0.01~0.1mol/リットル程度としたときに、1サイクル目の放電容量が670mAh以上と特に大きくなり、水素吸蔵電極における活性化を効果的に促進できることがわかる。また、EDTAの添加量と同量のトリエタノールアミンを添加したときに、1サイクル目の放電容量が最大となった。このため、トリエタノールアミンの添加量としては、EDTAの添加量を1とした場合、0.3~3.5程度とすることが好ましく、EDTAの添加量とほぼ同等とすることが特に好ましい。

【0029】なお、EDTAの添加量が多すぎると、1サイクル目の放電容量が低下するのは、EDTAの添加量の増大に伴って液抵抗が増大し、これにより水素吸蔵電極の表面活物質と電解液との間における反応速度が低下するためと考えられる。上記実施例では、錯形成剤としてEDTAを用い、アミンとしてトリエタノールアミンを用いる例について説明したが、これらに限定される

ものではない。

【0030】錯形成剤としては、溶出した遷移金属イオンと安定な錯体を形成して、電解液の高アルカリ性に耐え得るものであれば適用可能で、例えばEDTA以外のポリアミノカルボン酸系化合物や、ポリホスホン酸系化合物を好適に用いることが可能である。上記ポリアミノカルボン酸系化合物としては、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N,N,N-三酢酸(HEDTA)、エチレンジアミン-N,N,N,N-テトラブロビオン酸(EDTP)、ジエチレントリアミン-N,N,N,N,N,N-五酢酸(DTPA)、イミノ二酢酸(IDA)、N-イミノ二酢酸(MIDA)、N-(2-ヒドロキシシクロヘキシル)イミノ二酢酸(IDA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、エチレンジアミン-N,N-二酢酸(EDDA)、trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン-N,N,N,N-四酢酸(trans-CyDTA)、o-フェニレンジアミン-N,N,N,N-N-四酢酸(o-PDTA)、2,2-オキシビス(エ

チルイミノ二酢酸) (E EDTA)、2, 2-エチレンジオキシビス(エチルイミノ二酢酸) (GEDTA)、トリエチレンテトラミン-N, N, N, N, N, N-六酢酸 (TTTHA)、1, 2, 3-トリアミノプロパン-N, N, N, N, N, N-六酢酸 (TAPHA)などがあげられる。

【0031】上記ボリホスホン酸系化合物としては、1-ヒドロキシエタン-1, 1-二ホスホン酸、ジメチルホスホン酸、メチルホスホン酸、ニトリロ二酢酸-メチレンホスホン酸、ニトリロ酢酸-ジ(メチレンホスホン酸)、ニトリロトリ(メチレンホスホン酸) (NTP O)、エチレンジアミン-N, N-ジ(メチレンホスホン酸) (EDDPO)、エチレンジアミン-N, N-二酢酸-N, N-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) (EDTPO)、シクロヘキサン-1, 2-ジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、N, N-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N-ビス(メチレンホスホン酸)等があげられる。この中でも特にアミノ基を有するボリホスホン酸系化合物は、アミノ基が金属イオンの配位に関与するため、錯形成定数が大きく安定な錯体を形成することができるので、より好適に用いることができる。

【0032】また、アミンとしては、上記錯形成剤とともに遷移金属イオンと複合錯体を形成し得るものであれば適用可能で、上記実施例で用いたトリエタノールアミンの他に、エチレンジアミン (NH₂ CH₂ CH₂ NH₂)、1, 8ジアミノ、3, 6-ジオキサオクタン (H*

*: NCH₂ CH₂ OCH₂ CH₂ OCH₂ CH₂ N H₂)等を好適に用いることができる。

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の電解液を水素電池に用いれば、電解液中に溶出した金属イオンは、速やかに、かつ、極めて安定に錯形成剤及びアミンと複合錯体を形成して、確実にマスキングされるので、析出物による微小短絡に起因する放電電圧の低下や容量低下を効果的に抑制することが可能となり、またサイクル寿命特性も向上する。

10

【0034】また、アミンとしてトリエタノールアミンを用いた場合は、水素吸蔵電極の内部に電解液が浸透し易くなり、これにより水素吸蔵電極の合金粒子の活性化が促進されるので、初期容量が大きく、また水素吸蔵電極の活性化までの時間が短縮された水素電池とすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の水素電池について、充放電を10サイクル繰り返した際の利用率の推移を示す特性線図である。

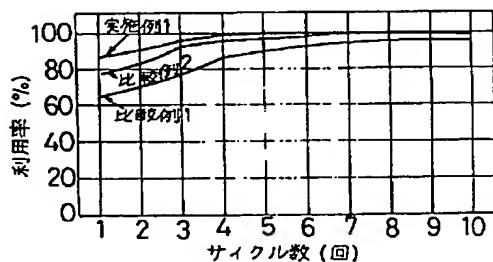
【図2】上記水素電池について、10サイクル目の放電曲線を示す特性線図である。

【図3】上記水素電池について、サイクル寿命試験の結果を示す特性線図である。

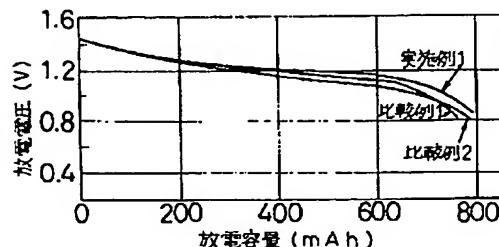
【図4】上記水素電池について、6時間充電し1週間放置後の放電曲線を示す特性線図である。

【図5】上記水素電池について、トリエタノールアミンの添加量と放電容量との関係を示す特性線図である。

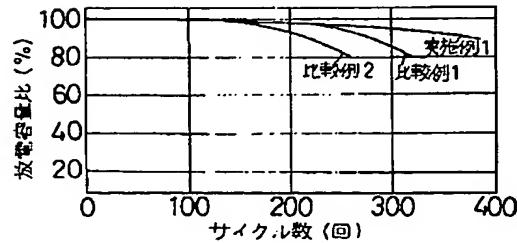
【図1】



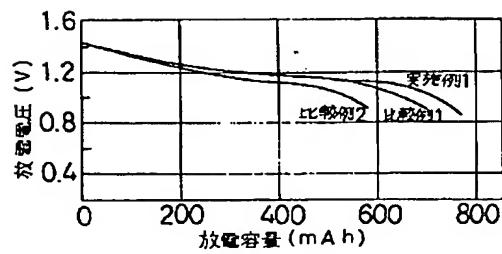
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

